



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.202205031 中图分类号 X705 文献标识码 A

李续磊, 王铮, 常风民, 等. 园林废弃物与餐厨厌氧沼渣混合热解特性及动力学分析[J]. 环境工程学报, 2022, 16(9): 2992-2999. [LI Xulei, WANG Zheng, CHANG Fengmin, et al. Pyrolysis characteristics and kinetic analysis of co-pyrolysis of garden waste and kitchen anaerobic biogas residue[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(9): 2992-2999.]

园林废弃物与餐厨厌氧沼渣混合热解特性及动力学分析

李续磊¹, 王铮¹, 常风民², 孟尧², 王凯军^{2,✉}

1. 西安科技大学地质与环境学院, 西安 710054; 2. 清华大学环境学院环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084

摘要 为了探究园林废弃物和餐厨厌氧沼渣的热解特性以及二者混合热解的交互作用。采用热重分析法对餐厨厌氧沼渣、园林废弃物及其不同比例的混合样品热解特性进行了分析, 并研究了混合比例和升温速率对热解过程的影响。结果表明, 园林废弃物与沼渣单独热解时, 园林废弃物热解反应活性高且能耗低, 热解终温为 400 ℃ 左右; 沼渣热解反应活性低且能耗高, 热解终温为 600 ℃ 左右。混合热解实验中, 随着园林废弃物添加比例升高, 样品热解残余率不断下降, 综合热解指数不断增大, 园林废弃物与沼渣混合热解适宜的添加比例为 50%, 热解终温为 600 ℃ 左右。采用 Coats-Redfern 积分法对园林废弃物、沼渣及混合样品进行动力学分析, 园林废弃物和餐厨厌氧沼渣反应活化能分别为 12.08 和 1.79 kJ·mol⁻¹, 混合样品实际活化能均略高于理论值。这说明, 二者混合热解过程中存在一定抑制作用, 但对热解过程影响不大。本研究结果可为园林废弃物与餐厨厌氧沼渣混合热解处理提供参考。

关键词 园林废弃物; 餐厨厌氧沼渣; 热解; 动力学; 热重分析

2020 年我国餐厨垃圾产量达到 1.3×10^8 t^[1]。厌氧发酵技术由于其无害化、资源化、减量化效果好, 因此成为我国餐厨垃圾处理的主要技术手段^[2]。餐厨垃圾厌氧发酵过程会产生大量的沼渣, 沼渣营养成分不稳定且重金属含量高, 如果处理不当会造成二次污染。目前, 国内外对沼渣的综合利用途径主要是作为有机肥料施用于土壤^[3], 但由于经济和环境问题应用受到限制^[4], 因此, 寻找更适当的沼渣处理技术尤为必要。

热解技术在处理沼渣过程中, 能产生附加值较高的生物炭及热解油气, 被认为是经济可行的沼渣无害化与资源化利用技术。AGRAFIOTI 等^[5]发现, 沼渣中大分子物质主要转化为液体生物油。HUANG 等^[6]和 JIN 等^[7]发现, 热解气可以作为燃料, 生物油可以升级为液体生物燃料或生物基化学品的原料, 固体残渣也可以用作吸附剂。但是, 由于沼渣含水率高、有机质含量低、灰分高的特性, 在热解过程中存在能耗高、挥发分难析出、热解产物品质低的问题^[8]。园林废弃物作为生物质, 有机质含量高、灰分少、热值高, 将园林废弃物与餐厨沼渣混合热解理论上可以解决上述问题, 同时亦可以实现园林废弃物的无害化处理。

收稿日期: 2022-05-10; 录用日期: 2022-07-17

基金项目: 国家重点研发计划“固废资源化”重点专项资助项目(2020YFC1908604)

第一作者: 李续磊(1998—), 男, 硕士研究生, xulei10123@163.com; ✉通信作者: 王凯军(1960—), 男, 博士, 研究员, wkj@tsinghua.edu.cn

由于2种物料性质不尽相同,在混合热解过程中,园林废弃物与餐厨厌氧沼渣之间可能存在一定的相互作用,从而加速或抑制热解过程,但目前针对园林废弃物与餐厨厌氧沼渣混合热解的研究较少。本研究以园林废弃物和餐厨厌氧沼渣为原料,采用热重分析(TG)-微分热重(DTG)-差式扫描量热法(DSC)探究园林废弃物与沼渣单独热解及混合热解时的热解特性,并进行动力学分析,研究混合比例和升温速率对园林废弃物和沼渣混合热解的影响,以期通过加入园林废弃物改善餐厨厌氧沼渣热解特性。本研究拟为园林废弃物与餐厨厌氧沼渣混合热解处理提供参考。

1 材料与方 法

1.1 实验原料

实验选用的园林废弃物来自于合肥市肥西县园林修剪物,植物种类包括红枫、紫薇、银杏、竹子,沼渣取自合肥市肥西县餐厨垃圾处理厂厌氧发酵罐。原料干燥后粉碎过200目筛,作为实验样品。园林废弃物与沼渣分别以1:9、3:7、5:5的质量比混合均匀,分别记为G1B9、G3B7、G5B5,园林废弃物记为GW,沼渣记为BR。

1.2 实验装置

热重分析采用德国NETZSCH公司的STA449C同步热分析仪进行实验,具体测试方法为:将10 mg样品置于坩埚中,以10、20、30 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率由室温升温至900 $^{\circ}\text{C}$,流量为15 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的 N_2 为保护气。实验前进行空白实验以校准基线。

1.3 实验方法

1) 综合热解指数。为研究园林废弃物、沼渣及混样的热解特性,采用综合热解指数^[9]作为指标进行分析,综合热解指数可以判断热解反应发生的难易程度,通过计算得到的综合热解指数越大则热解反应越容易发生,指数计算式见式(1)^[10]。

$$D = \frac{(d_w/d_t)_{\max} \times (d_w/d_t)_{\text{mean}} \times (1 - \eta)}{t_1^2 t_e} \quad (1)$$

式中: $(d_w/d_t)_{\max}$ 和 $(d_w/d_t)_{\text{mean}}$ 分别指热解过程中最大失重速率和平均失重速率, $\% \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$; η 指热解残余率; t_1 指采用切线法^[11]得出的反应起始温度, $^{\circ}\text{C}$; t_e 指样品失重率达到总失重率95%时对应的温度, $^{\circ}\text{C}$ 。

2) 热解动力学方程。反应动力学是研究反应速度随时间、温度、浓度等因素变化的关系,最终求出“动力学三因子”即指前因子、活化能和模型函数,并对反应做出解释^[12]。本研究根据热解动力学模型 Arrhenius 方程,采用 Coats-Redfern 积分法进行参数求解,求得反应活化能 E 和频率因子 A 。具体方法参考文献 [13]。

2 结果与讨论

2.1 基础特性分析

样品的工业分析及元素分析结果见表1。从表1可以看出,园林废弃物中挥发分和固定碳质量分数高,分别为75.72%和20.93%,灰分为3.35%;沼渣中挥发分和固定碳质量分数较低,分别为50.52%和4.02%,灰分为45.45%。2者成分不同,园林废弃物属于生物质,其主要成分为半纤维素、纤维素、木质素和少量的抽提物及灰分;沼渣是餐厨垃圾厌氧发酵的副产品,大部分有机质在厌氧发酵过程中已被降解,最终残留到沼渣中的主要是无法生物降解的微塑料、骨头、木质纤维素和少量的金属及砂石。由元素分析可以看出,园林废弃物C、H、O元素质量分数均高于沼渣,这也导致园林废弃物热值高于沼渣。此外,沼渣中N、S元素质量分数较高,在热解过程中可能产生有害气体。综上,园林废弃物有机质含量高、热值高,与沼渣混合热解在理论上可以弥补沼渣单独热解的缺陷。

表1 样品工业分析及元素分析(干燥基)

Table 1 Industrial Analysis and elemental analysis of samples (dry basis)

样品	工业分析/%			元素分析/%					热值/(kcal·kg ⁻¹)
	挥发分	灰分	固定碳	C	H	O	N	S	
GW	75.72	3.35	20.93	48.97	6.57	40.25	0.52	0.33	4 499
BR	50.52	45.45	4.02	22.28	3.75	25.11	2.67	0.75	1 829

2.2 沼渣热解特性分析

沼渣 TG/DTG/DSC 曲线如图 1 所示。沼渣的热解可以分为 4 个阶段。第 1 阶段 (0~105 °C), 失重率约为 4%。这一阶段主要是去除沼渣中的自由水以及吸附在样品中的 CO₂、N₂ 等, 为受热脱水脱气阶段。第 2 阶段 (105~240 °C), 失重率约为 11%, 此阶段 DTG 曲线出现第 1 个失重速率峰, 对应温度为 205 °C, 失重速率为 -0.23%·°C⁻¹。这表明, 沼渣中部分小分子物质如糖类和氨基酸开始分解。DSC 曲线显示此阶段有 1 个狭窄的吸热峰, 吸热量为 40.33 J·g⁻¹。这说明, 此类物质含量较低且分解较快。第 3 阶段 (240~640 °C), 失重率约为 26%, 此阶段有机质分解基本完成。240~480 °C 可能为脂肪化合物及部分纤维素分解, 失重率为 20%; 480~640 °C 可能为蛋白质及羧基受热分解, 失重率为 6%。此阶段 DTG 曲线接近水平, DSC 曲线表现为持续的吸热过程。这可能是因为, 脂肪化合物和蛋白质的分解吸收热量, 同时, C-C 骨化和 C-O 骨化在此温度范围内发生了缩聚反应^[14]。第 4 阶段 (640~900 °C), 失重率约为 23%, 此时 DTG 曲线出现最大失重速率峰, 对应温度为 725 °C, 失重速率为 -0.34%·°C⁻¹, DSC 曲线也出现明显的吸热峰, 该过程吸热量为 206.37 J·g⁻¹。其可能的原因是, 沼渣中碳酸盐等无机组分的分解^[15]。综上可知, 沼渣热解反应分散且活性低, 而且是一个复杂的持续吸热过程, 随着反应持续进行, 吸热效应不断增强, 能耗较高, 热解终温为 600 °C 左右。

2.3 园林废弃物热解特性分析

园林废弃物 TG/DTG/DSC 曲线如图 2 所示。园林废弃物的热解过程可以分为 3 个阶段。第 1 阶段 (0~200 °C), 失重率约为 7%。这主要是因为, 样品受热脱去水分。此阶段出现第 1 个失重速率峰, 对应温度为 76.5 °C, 失重速率为 -0.08%·°C⁻¹, DSC 曲线上有 1 个明显的吸热峰, 吸热量为 133.61 J·g⁻¹。第 2 阶段 (200~400 °C), 失重率约为 55%。此阶段是热解的主要阶段, 主要是半纤维素和纤维素的分解。半纤维素热稳定性较差, 在 225~325 °C 分解; 纤维素分解温度较窄, 在 300~375 °C 分解^[16]。此阶段 DTG 曲线出现最大失重速率峰, 对应温度为 342 °C, 最大失重速率为 -0.57%·°C⁻¹, 但在 DSC 曲线上没有明显的吸热或放热峰出现。目前, 对于纤维素、半纤维素热解反应区间是吸热还是放热还没有统一的结论。HE 等^[17]进行生物质热解需

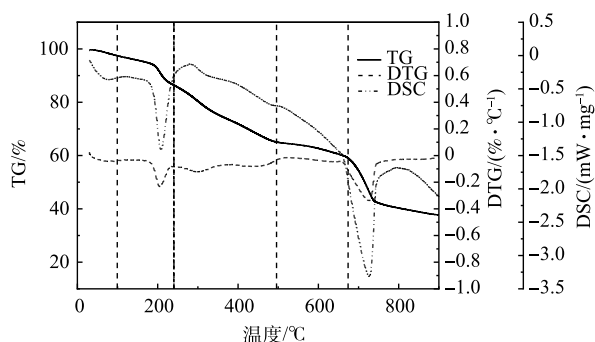


图1 沼渣 TG/DTG/DSC 曲线

Fig. 1 TG / DTG / DSC curves of biogas residue

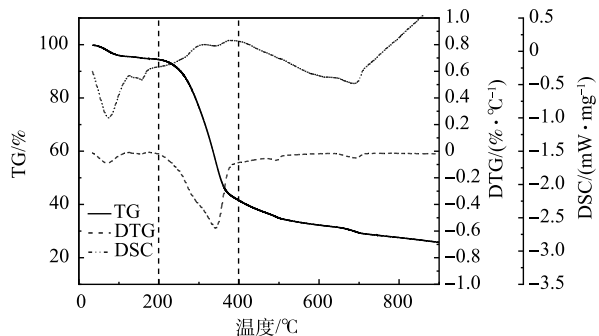


图2 园林废弃物 TG/DTG/DSC 曲线

Fig. 2 TG / DTG / DSC curves of garden waste

热量研究时认为,在 400 °C 之前热解所需热量是不断增长的。而黄娜等^[18]认为,木聚糖热解过程中主要发生了缩合反应放出热量。此阶段既有吸热反应又有放热反应,热量的变化取决于 2 类反应的平衡,因此,在 DSC 曲线上没有明显的表现。第 3 阶段(400~900 °C),此阶段热解反应基本完成, TG 曲线略有下降但趋于平缓,失重率约为 13%。这主要是因为,木质素的分解析出少量挥发分以及焦炭之间或者焦炭与留在焦炭中的生物油之间的缩聚、芳环化反应等二次反应的进行^[19]。DSC 曲线在 660~720 °C 存在 1 个微小的吸热峰,该过程吸收热量为 20.33 J·g⁻¹。这可能是因为,少量无机质分解和中间产物发生二次分解。综上可知,园林废弃物热解反应集中且活性高,热解过程中存在放热反应可以起到能量补充的作用,能耗更低,热解终温为 400 °C 左右。

2.4 园林废弃物与沼渣混合热解特性分析

混合样品 TG/DTG/DSC 曲线如图 3 所示。混合样品热解过程可以分为 4 个阶段与沼渣热解过程基本一致,这说明沼渣主导混合热解反应。由图 3(a)可以看出,随着园林废弃物添加比例从 10% 增加到 50%,热解残余率由 34.53% 降低至 31.05%。这主要是因为,园林废弃物本身灰分少,热解残余率低,二者共热解有利于挥发分析出,故使热解反应进行的更充分。由图 3(b)可以看出,混合样品 DTG 曲线有 3 个明显的失重速率峰,分别位于 200、330、720 °C,还有 1 个不太明显的峰在 100 °C 附近。这分别对应沼渣中小分子物质分解,园林废弃物中纤维素和半纤维素分解,沼渣中无机组分分解以及样品受热脱水。由图 3(c)可以看出,混合样品有 1 个明显的吸热峰在 100 °C 左右,这是由水分蒸发吸热导致。在 172~250 °C 出现第 2 个吸热峰,这归因于沼渣中氨基酸和糖类吸热分解。在之后的 280~600 °C 是持续的吸热过程,大部分有机质在此阶段分解。在 660~740 °C 出现明显的吸热峰,此时园林废弃物分解基本结束,故推测这是沼渣中无机组分分解以及中间产物二次分解引起的。值得注意的是, G1B9 在此阶段的曲线位于 BR 下方,吸热峰面积略大于 BR,这说明 G1B9 吸热量大于 BR。其可能的原因是,园林废弃物添加比例较低时,园林废弃物中的 K、Ca 等金属元素具有一定的催化效果,可以提高沼渣无机组分热解的反应活性,催化二次裂解^[20]。

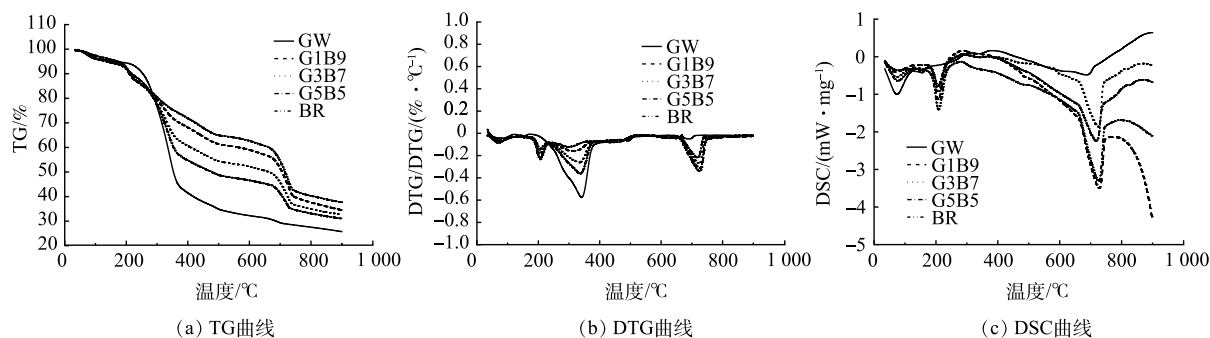


图 3 园林废弃物与沼渣混合热解 TG/DTG/DSC 曲线

Fig. 3 TG / DTG / DSC curves of mixed pyrolysis of garden waste and biogas residue

样品热解特性参数及综合热解指数如表 2 所示。随着园林废弃物添加比例的增加,混合样品 t_i 先升高后降低, t_e 不断降低, η 不断降低, D 先降低后升高。在添加比例为 50% 时,混合样品 t_i 达到最低 179 °C, t_e 达到最低 750 °C, η 达到最低 31.05%, D 达到最大 8.36×10^{-8} 。这主要是因为,园林废弃物中纤维素、半纤维素和木质素含量高,热解开始温度较高,沼渣成分复杂,含有大量无机矿物质和金属氧化物^[21],想要彻底分解需要较高的热解温度且热解残余率较高。因此,园林废弃物与沼渣混合热解最佳的添加比例为 50%,热解终温为 600 °C 左右。综上可知,相较于餐厨厌氧沼渣单独热解,采用园林废弃物与沼渣混合热解能够促进挥发分析出,提高反应速率,降低反应起始和结束温度,进而降低能耗。这表明,园林废弃物与沼渣混合热解是切实可行的。

表2 样品热解特性参数及综合热解指数

Table 2 Pyrolysis characteristic parameters and comprehensive pyrolysis index of samples

样品	$v/(\text{°C}\cdot\text{min}^{-1})$	$t_i/\text{°C}$	$t_f/\text{°C}$	$(d_w/d)_{\text{max}}/(\%\cdot\text{°C}^{-1})$	$t_{\text{max}}/\text{°C}$	$(d_w/d)_{\text{mean}}/(\%\cdot\text{°C}^{-1})$	$\eta/\%$	$D/10^{-8}$
GW	10	272	410	-0.571	337	-0.089	25.03	12.52
G1B9	10	187	794	-0.314	725	-0.075	34.53	5.51
G3B7	10	248	764	-0.269	722	-0.077	32.66	2.95
G5B5	10	179	750	-0.369	337	-0.079	31.05	8.36
BR	10	188	783	-0.336	725	-0.072	38.15	5.42

2.5 升温速率对热解特性的影响

升温速率是影响热解过程的重要因素^[22]。已有研究^[23]表明,在低升温速率下会使生物质一次裂解反应更加充分,而高升温速率使热解的初始温度和失重速率增大,延长了大分子挥发分在高温区的停留时间,有利于大分子物质和焦油发生二次裂解,增加产气。为了研究不同的升温速率对样品热解特性的影响,将G3B7样品以10、20、30 $\text{°C}\cdot\text{min}^{-1}$ 3个升温速率进行热重实验。不同升温速率下样品TG/DTG曲线见图4。首先,不同升温速率下样品的TG和DTG曲线整体趋势相同。这说明,不同的升温速率对热解过程中质量损失的影响基本一致。其次,升温速率越快,热解残余率越高。这主要是因为,过快的升温速率会导致样品未能充分吸收热量,样品内外部存在较大的温度梯度,样品内分解产生的挥发性气体未能及时析出,导致热解反应滞后,最终热解残余率增大^[24]。最后,DTG曲线在3个失重速率峰处均是10 $\text{°C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的失重速率最大。这说明,相较于较高的升温速率,较低的升温速率能够使热解反应有充分的时间反应进而促进反应进行。

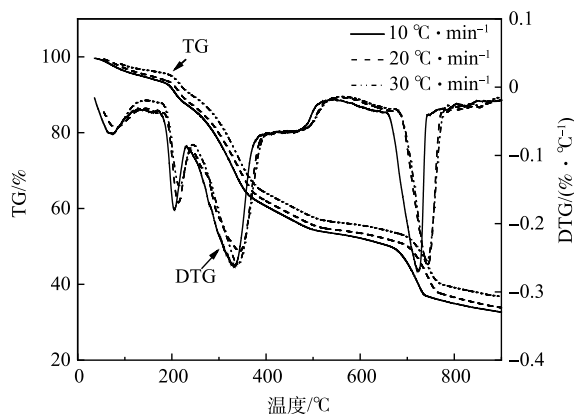


图4 不同升温速率下样品的TG/DTG曲线

Fig. 4 TG/DTG curves of samples at different heating rates

结合图4、表3和表4可以看出,升温速率越快,热解反应的开始温度和结束温度都增大,反应向高温段移动,最大失重速率和平均失重速率都略有下降,综合热解指数变小,反应所需的活化能增加,反应更不容易发生。但从整体来看,升温速率在10~30 $\text{°C}\cdot\text{min}^{-1}$ 对热解过程的影响并不明显,在实际工程连续运行中不必特意调节升温速率。

表3 不同升温速率下样品热解特性参数及综合热解指数

Table 3 Pyrolysis characteristic parameters and comprehensive pyrolysis index of samples at different heating rates

样品	$v/(\text{°C}\cdot\text{min}^{-1})$	$t_i/\text{°C}$	$t_f/\text{°C}$	$(d_w/d)_{\text{max}}/(\%\cdot\text{°C}^{-1})$	$t_{\text{max}}/\text{°C}$	$(d_w/d)_{\text{mean}}/(\%\cdot\text{°C}^{-1})$	$\eta/\%$	$D/10^{-8}$
	10	248	764	-0.269	722	-0.077	32.66	2.95
G3B7	20	249	769	-0.259	743	-0.076	33.83	2.71
	30	252	772	-0.260	339	-0.075	36.74	2.51

2.6 热解动力学分析

通过Coats-Redfern积分法求解得到的热解动力学参数见表5。本研究主要对热解反应200~400 °C 的温度段进行拟合计算,此温度段是热解过程中有机质分解的主要阶段。在此温度段,选择不同的反应级数n,使热解积分曲线表现出较好的线性关系,进而求出反应活化能。从表5可以看到,

表4 不同升温速率下样品热解动力学参数

Table 4 Pyrolysis kinetic parameters of samples at different heating rates

样品	$v/(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	温度区间/ $^{\circ}\text{C}$	方程	反应级数	R^2	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	A/min^{-1}
G3B7	10	200~400	$Y=-794.013X-9.100$	$n=3$	0.913	6.61	0.088 6
	20		$Y=-851.601X-9.069$	$n=3$	0.961	7.11	0.196 1
	30		$Y=-862.726X-9.167$	$n=3$	0.944	7.20	0.172 3

表5 不同质量配比样品的热解动力学参数

Table 5 Pyrolysis kinetic parameters of samples with different mass ratios

样品	$v/(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	方程	反应级数	R^2	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	A/min^{-1}
GW	10	$Y=-1\ 453.05X-7.16$	$n=1$	0.933 5	12.08	11.275
G1B9	10	$Y=-323.27X-10.97$	$n=3$	0.943 2	2.68	0.056
G3B7	10	$Y=-794.01X-9.10$	$n=3$	0.912 7	6.60	0.089
G5B5	10	$Y=-1\ 182.98X-7.72$	$n=3$	0.909 1	9.83	5.231
BR	10	$Y=-215.85X-11.26$	$n=3$	0.953 8	1.79	0.028
G1B9*	10	$Y=-321.01X-10.89$	$n=3$	0.927 7	2.66	0.051
G3B7*	10	$Y=-584.94X-10.06$	$n=3$	0.919 5	4.86	0.026
G5B5*	10	$Y=-896.19X-8.94$	$n=3$	0.964 8	7.45	1.174

注：GiBi为实验样品动力学分析结果；GiBi*为理论计算值，通过单组份热重的实验值对混合组分的线性叠加计算得到。

当 $n=1$ 时，园林废弃物的拟合效果较好，反应活化能为 $12.08\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。当 $n=3$ 时，沼渣的拟合效果较好，反应活化能为 $1.76\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。在此温度段，园林废弃物成分相对简单，因此，较低的反应级数就有良好的拟合效果。此外，园林废弃物反应活化能高的原因是半纤维素、纤维素和木质素的结构复杂，热稳定性好，热解所需要的能量较高^[25]。沼渣经过厌氧发酵，其主要成分多为低级的有机物、微生物残体、未被完全分解的中间产物、颗粒有机物以及代谢有机物等，热稳定性差，易分解。

随着园林废弃物添加比例的增加，混合样品的反应活化能不断增加。当园林废弃物添加比例为50%时，反应活化能由 $1.79\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 提高到 $9.83\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，指前因子由0.028提高到5.231。反应活化能与指前因子都增大的原因可能是，园林废弃物的加入使混合样品成分更加复杂；同时，园林废弃物本身热解需要较高的活化能从而提高了混合样品整体所需的活化能。此外，将实验值与理论值对比可以看出，样品的实际反应活化能均大于理论值。这说明，2者在200~400 $^{\circ}\text{C}$ 混合热解存在一定抑制作用。其可能的原因是，混合样品中部分成分，如半纤维素、微塑料等在较低温呈熔融态包裹在样品表面，阻碍挥发分的析出，从而增大了反应所需的活化能。

3 结论

1) 园林废弃物与沼渣单独热解实验中，沼渣的热解过程是复杂的持续吸热过程，反应活性低且能耗高，热解终温为600 $^{\circ}\text{C}$ 左右；园林废弃物热解过程中存在放热反应起到能量补充作用，反应活性高且能耗低，热解终温为400 $^{\circ}\text{C}$ 左右。

2) 园林废弃物与沼渣混合热解可以降低热解反应的起始和结束温度，提高反应速率和综合热解指数，加速挥发分的析出，促进热解反应进行。园林废弃物与沼渣混合热解最佳的添加比例为50%，热解终温为600 $^{\circ}\text{C}$ 左右。

3) 在 200~400 °C, 园林废弃物热解所需的反应活化能高于沼渣。混合样品实际反应活化能均略高于理论值。这说明, 混合热解过程中存在一定抑制作用, 但对热解过程没有太大影响。

参考文献

- [1] 国家统计局. 中国统计年鉴2021[M]. 中国统计出版社, 2021.
- [2] 郑祥, 许海朋, 范庆文, 等. 餐厨垃圾厌氧消化处理技术研究进展[J]. 现代化工, 2022, 42(2): 10-14.
- [3] EICH-GREATOREX S, VIVEKANAND V, ESTEVEZ M M, et al. Biogas digestates based on lignin-rich feedstock—potential as fertilizer and soil amendment[J]. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 2018, 64(3): 347-359.
- [4] ARTHURSON V. Closing the global energy and nutrient cycles through application of biogas residue to agricultural land—potential benefits and drawbacks[J]. *Energies*, 2009, 2(2): 226-42.
- [5] AGRAFIOTO E, BOURAS G, KAIDERIS D, et al. Biochar production by sewage sludge pyrolysis[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 101: 72-78.
- [6] HUANG W W, GONG F Y, FAN M H, et al. Production of light olefins by catalytic conversion of lignocellulosic biomass with HZSM-5 zeolite impregnated with 6wt. % lanthanum[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 121: 248-255.
- [7] JIN J W, WANG M Y, CAO Y C, et al. Cumulative effects of bamboo sawdust addition on pyrolysis of sewage sludge: Biochar properties and environmental risk from metals[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 228: 218-226.
- [8] ZHENG Y, ZHANG Y M, XU J N, et al. Co-pyrolysis behavior of fermentation residues with woody sawdust by thermogravimetric analysis and a vacuum reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 245: 449-455.
- [9] 方诗雯. 城市生活垃圾与造纸污泥混合热解特性及其机理研究[D]. 华南理工大学, 2019.
- [10] FANG S W, YU Z S, Ma X Q, et al. Co-pyrolysis characters between combustible solid waste and paper mill sludge by TG-FTIR and Py-GC/MS[J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 144: 114-122.
- [11] 代敏怡, 郭占斌, 赵立欣, 等. 玉米秸秆与市政污泥混合热解特性及动力学分析[J]. *农业工程学报*, 2021, 37(2): 242-250.
- [12] LIN Y, LIAO Y F, YU Z S, et al. Co-pyrolysis kinetics of sewage sludge and oil shale thermal decomposition using TGA-FTIR analysis[J]. *Energy Conversion and Management*, 2016, 118: 345-352.
- [13] 常风民. 城市污泥与煤混合热解特性及中试热解设备研究[D]. 中国矿业大学(北京), 2013.
- [14] GAO N B, LI J J, QI B Y, et al. Thermal analysis and products distribution of dried sewage sludge pyrolysis[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, 105: 43-48.
- [15] 黄博, 张傑, 常风民, 等. 餐厨垃圾分选有机废物热解动力学特性分析[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(11): 6000-6006.
- [16] 刘田涛. 熔盐原位催化松木颗粒热解实验研究[D]. 内蒙古科技大学, 2021.
- [17] HE F, YI W M, BAI X Y. Investigation on caloric requirement of biomass pyrolysis using TG-DSC analyzer[J]. *Energy Conversion and Management*, 2006, 47(15): 2461-2469.
- [18] 黄娜, 高岱巍, 李建伟, 等. 生物质三组分热解反应及动力学的比较[J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2007, 34(5): 462-466.
- [19] 胡亿明. 木质生物质各组分热解过程和热力学特性研究[D]. 中国林业科学研究院, 2013.
- [20] 徐期勇, 章佳文, 刘虎, 等. 市政污泥与木屑共热解特性及动力学分析[J]. *可再生能源*, 2021, 39(9): 1150-1156.
- [21] JIANG L, HU S, SUN L S, et al. Influence of different demineralization treatments on physicochemical structure and thermal degradation of biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 146(10): 254-60.
- [22] 王冠, 赵立欣, 孟海波, 等. 我国生物质热解特性及工艺研究进展[J]. *节能技术*, 2014, 32(2): 120-124.
- [23] 谭洪, 王树荣, 骆仲泮, 等. 木质素快速热裂解试验研究[J]. *浙江大学学报(工学版)*, 2005, 39(5): 710-714.
- [24] 常风民, 王启宝, 王凯军. 城市污泥与煤混合热解特性及动力学分析[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(5): 2412-2418.
- [25] 葛振, 魏源送, 刘建伟, 等. 沼渣特性及其资源化利用探究[J]. *中国沼气*, 2014, 32(3): 74-82.

(责任编辑: 金曙光)

Pyrolysis characteristics and kinetic analysis of co-pyrolysis of garden waste and kitchen anaerobic biogas residue

LI Xulei¹, WANG Zheng¹, CHANG Fengmin², MENG Yao², WANG Kaijun^{2,*}

1. College of Geology and Environment, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 2. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China

*Corresponding author, E-mail: wkj@tsinghua.edu.cn

Abstract To explore the pyrolysis characteristics of garden waste and kitchen anaerobic biogas residue and the interaction of their mixed pyrolysis. Thermogravimetric analysis was used to analyze the pyrolysis characteristics of kitchen anaerobic biogas residue, garden waste and the mixed samples in different proportions, and the effects of mixing proportion and heating rates on the pyrolysis process were studied. The results showed as follows, when the garden waste and biogas residue were pyrolyzed separately, the pyrolysis reaction activity of garden waste was high and the energy consumption was low, and the final pyrolysis temperature was about 400 °C. While biogas slag had low pyrolysis activity and high energy consumption, and the final pyrolysis temperature was around 600 °C. In the mixed pyrolysis experiment, with the increase of the addition proportion of garden waste, the sample pyrolysis residual rate decreased and the comprehensive pyrolysis index increased. The appropriate proportion ratio of garden waste and biogas residue was 50%, and the final pyrolysis temperature was about 600 °C. Kinetic analysis of garden waste, biogas residue and mixed samples was performed by the Coats-Redfern integral method. The activation energies of garden waste and kitchen anaerobic biogas residue were 12.08 kJ·mol⁻¹ and 1.79 kJ·mol⁻¹, respectively. The actual activation energies of the mixed samples were slightly higher than the theoretical values, indicating that the two have a certain inhibitory effect in the mixed pyrolysis process, while the influence was not significant. The research results can provide a reference for the mixed pyrolysis treatment of garden waste and kitchen anaerobic biogas residue.

Keywords garden waste; kitchen anaerobic biogas residue; pyrolysis; kinetics; thermogravimetric analysis